

BREVET D'INVENTION

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

P. V. n° 134.474

N° 1.549.141

SERVICE

Classification internationale

08 g 17/00

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



Procédé de fabrication de polyesters.

Société dite : ALPINE CHEMISCHE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Autriche.

Demandé le 29 décembre 1967, à 17 heures, à Paris.

Délivré par arrêté du 28 octobre 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 49 du 6 décembre 1968.)

(2 demandes déposées en Autriche au nom de la demanderesse : brevet le 30 décembre 1966, sous le n° A 12.053/66 et brevet additionnel le 2 juin 1967, sous le n° A 5.144/67).

La présente invention concerne un procédé de fabrication de polyesters ayant des propriétés améliorées grâce à l'utilisation de nouveaux catalyseurs. Dans l'exposé qui suit, on désignera également des copolyesters comme des « polyesters ».

La fabrication de polyesters à partir d'un ou plusieurs acides dicarboxyliques aromatiques et/ou aliphatiques ou de leurs dérivés fonctionnels générateurs de polyesters et de diols aliphatiques et/ou cycliques est connue. Dans les polyesters techniquement les plus importants, la plus grande partie du composant acide consiste en acide téréphtalique. On introduit en outre, par exemple, l'acide isophtalique, l'acide 5-sulfoisophtalique, l'acide diphényldicarboxylique, l'acide diphénylsulfonedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalenedicarboxylique, l'acide adipique ou l'acide sébacique. Comme composant diol on utilise surtout l'éthylène-glycol, et aussi le 1,4-butanediol, le 1,4-bis-[hydroxyméthyl]-cyclohexane et le 2,2-bis-[4'-bêta-hydroxyéthoxyphényl]-propane (éther diglycolique de bisphénol A). On peut aussi fixer par condensation de petites quantités de composés à effet réticateur, par exemple d'acides tri- et poly-carboxyliques, d'alcools ou phénols tri- ou poly-hydroxylés, d'acides dicarboxyliques aliphatiques non saturés ou d'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique. Des produits typiques de ce genre et des procédés pour leur fabrication sont par exemple décrits dans le brevet britannique n° 578 079, le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 901 466, le brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° DAS 1 052 683 et le brevet français n° 1 438 863. Dans la plupart des cas, on effectue dans un premier stade de réaction la transestérification ou alcoolise de l'ester diméthylque de l'acide dicarboxylique à l'aide du glycol. On soumet dans un second stade de réaction l'ester diglycolique obtenu à une polycondensation donnant le polyester.

Pour accélérer les réactions d'estérification, on fait appel à des catalyseurs. De nombreux métaux et alliages métalliques ont déjà été proposés à cette fin, et, parmi beaucoup d'autres, l'antimoine, l'étain, le plomb et le zinc et des alliages d'antimoine et d'étain, d'étain et de plomb et d'étain et de zinc. Nombre de catalyseurs connus ne sont pas assez actifs. D'autres sont très actifs, mais les polyesters fabriqués grâce à eux ont une stabilité insuffisante à la teinture et à la chaleur de sorte que l'on est obligé d'ajouter des composés du phosphore ou d'autres stabilisants. Sous l'effet de ces additifs, d'autres propriétés des polyesters subissent à leur tour une influence défavorable, et c'est par exemple le cas de leurs propriétés mécaniques et électriques.

La demanderesse vient de trouver que des mélanges ou alliages de a l'antimoine, b l'étain et/ou le plomb et c le zinc présentent une activité catalytique remarquable et n'exercent en outre qu'une très faible influence nuisible sur les caractéristiques et propriétés des produits finaux. On applique les nouveaux catalyseurs en général en des quantités comprises entre environ 0,005 et 1 % en poids et en particulier entre 0,01 et 0,5 % en poids, par rapport à la quantité de tous les acides dicarboxyliques ou de leurs dérivés de la fonction acide mis en œuvre. Ils contiennent par exemple 20 à 70 % en poids d'antimoine, 20 à 70 % en poids d'étain et/ou de plomb et 4 à 50 % en poids de zinc, et ils contiennent de préférence 35 à 50 % en poids d'antimoine, 35 à 50 % en poids d'étain et/ou de plomb et 5 à 30 % en poids de zinc.

On utilise des plus judicieusement les constituants du catalyseur sous forme d'alliages de 2 ou 3 métaux. On peut fabriquer ces alliages en faisant fondre en commun les divers métaux sous vide ou sous un gaz inerte et ensuite en les pulvérisant. Il n'est cependant pas nécessaire de les introduire par une répartition particulièrement fine. On peut

utiliser aussi des copeaux, tournures ou fils. L'estérification directe, la transestérification et la polycondensation entrent, isolément ou ensemble, dans le cadre de l'expression « réactions d'estérification ».

On effectue par exemple la fabrication des polyesters en chauffant un mélange de téréphthalate de diméthyle, d'éthylène-glycol et de 0,1 % en poids d'un des nouveaux catalyseurs sous azote et sous agitation. Distillent alors dans le premier stade de la réaction de transestérification ou alcoolyle le méthanol et l'éthylène-glycol à des températures allant jusqu'à 250 °C environ sous la pression normale. Puis l'on effectue la polycondensation dans un second stade réactionnel à des températures d'environ 240° à 300 °C et de préférence 265° à 275 °C et sous pression réduite. La masse de polyester fondu est refoulée hors du récipient de polycondensation et elle est de façon usuelle granulée ou découpée en petits morceaux. La suite du traitement d'élaboration de la matière séchée à une teneur en humidité inférieure à 0,02 % en poids, s'effectue également selon des procédés connus, pour obtenir par exemple des fils, des pellicules, des feuilles ou autres objets façonnés.

Les parties indiquées dans les exemples sont des parties en poids et les pourcentages sont des pourcentages en poids. Les températures sont indiquées en degrés Celsius ou centigrades. Pour la mesure des viscosités intrinsèques, on a utilisé des solutions de 0,5 g de polyester dans 100 ml d'un mélange en parties égales de phénol et de tétrachloréthane.

Exemple 1. — On chauffe sous agitation à l'abri de l'oxygène de l'air un mélange de 200 parties de téréphthalate de diméthyle, 160 parties d'éthylène-glycol et 0,1 partie d'un alliage, pulvérisé, de 46 % d'antimoine, 46 % de plomb et 8 % de zinc. Il distille alors jusqu'à 250 °C et en l'espace de deux heures et demie le méthanol et l'éthylène-glycol. Puis l'on continue à agiter durant deux heures et quarante cinq minutes à 265° environ et à 0,45 à 0,50 mm. On introduit alors de l'azote pur. Un échantillon du polyester obtenu fond à 258° à 260° et a une viscosité intrinsèque de 0,69.

Si l'on continue à chauffer sous agitation à 265° et qu'on prélève de temps à autre des échantillons, ceux-ci ont les viscosités intrinsèques suivantes : au bout de 20 minutes 0,69; au bout d'une heure 0,68 et au bout de deux heures 0,68.

Tous les échantillons de polyester sont pratiquement incolores.

Exemple 2. — On opère comme indiqué à l'exemple 1, mais l'on chauffe durant deux heures et demie jusqu'à 254 °C au lieu de 250 °C avant de continuer à agiter, comme ci-dessus, durant deux heures quarante cinq minutes à 265° environ sous 0,4 à 0,5 mm. On introduit alors de l'azote pur.

Un échantillon du polyester obtenu fond à 257° à 259 °C et a une viscosité intrinsèque de 0,73.

On porte la température à 280°, on continue à agiter et l'on prélève de temps à autre des échantillons qui possèdent les viscosités intrinsèques suivantes :

Au bout de 15 minutes : 0,71;
Au bout de 30 minutes : 0,69;
Au bout de 60 minutes : 0,68;
Au bout de 120 minutes : 0,65.

Le dernier échantillon n'est que très faiblement coloré en jaunâtre.

Exemple 3. — Si l'on chauffe de la façon indiquée à l'exemple 1 un mélange de 200 parties de téréphthalate de diméthyle, 150 parties d'éthylène-glycol, 31,6 parties de 2,2-bis-[4'-bêta-hydroxyéthoxyphényl]-propane (éther diglycolique du bisphénol A) et 0,1 partie d'un alliage de 46 % d'antimoine, 46 % de plomb et 8 % de zinc, on obtient un copolyester dont la viscosité intrinsèque est égale à 0,68 et qui fond à 236°-238 °C.

Si l'on chauffe sans vide sous azote pur à 280° et qu'on prélève de temps à autre des échantillons, ceux-ci présentent les viscosités intrinsèques suivantes :

Au bout de 15 minutes : 0,63;
Au bout de 30 minutes : 0,62;
Au bout de 60 minutes : 0,62;
Au bout de 120 minutes : 0,62.

Le copolyester reste jusqu'à la fin pratiquement incolore.

Les produits obtenus selon les indications données dans les exemples se laissent filer en des fils étirables à froid et ayant de bonnes propriétés et caractéristiques d'utilisation.

RÉSUMÉ

A. Procédé de fabrication de polyesters ou copolyesters à partir d'un ou plusieurs acides dicarboxyliques aromatiques et/ou aliphatiques ou de leurs dérivés fonctionnels générateurs de polyesters, de diols aliphatiques et/ou cycliques et éventuellement d'autres composés générateurs de polyesters par chauffage des composants avec addition de métaux ou d'alliages métalliques comme catalyseurs d'estérification, caractérisé par les points suivants isolément ou en combinaisons :

1° On utilise comme catalyseur d'estérification un mélange ou un alliage de *a* antimoine, *b* étain et/ou plomb et *c* zinc;

2° On utilise le catalyseur en des quantités comprises entre environ 0,005 et 1 % en poids et en particulier entre 0,01 et 0,5 % en poids, par rapport à la quantité de tous les acides dicarboxyliques ou de leurs dérivés fonctionnels mis en œuvre;

3° Le catalyseur contient 20 à 70 % en poids d'antimoine, 20 à 70 % en poids d'étain et/ou de plomb et 4 à 50 % en poids de zinc;

4° Le catalyseur contient 35 à 50 % en poids d'antimoine, 35 à 50 % en poids d'étain et/ou de plomb et 5 à 30 % en poids de zinc;

5° On fabrique du téréphtalate de polyéthylène;

6° On fait appel à un alliage d'au moins deux métaux des groupes *a*, *b* et *c*.

B. Les polyesters et copolyesters fabriqués selon le procédé défini en A.

Société dite :

ALPINE CHEMISCHE AKTIENGESELLSCHAFT

Par procuration :

SIMONNOT, RINUY, SIMONNOT, SANTARELLI